УДК 546.34.131

ВОСПРОИЗВОДСТВО ХЛОРИДА ЛИТИЯ ПУТЁМ АБСОРБЦИИ АНОДНОГО ХЛОРА ВОДНОЙ СУСПЕНЗИЕЙ КАРБОНАТА ЛИТИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАРБАМИДА

Л.А. Серикова, А.Д. Рябцев, В.В. Мухин

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Предлагается технология воспроизводства хлорида лития с использованием анодного хлора, образующегося при производстве металлического лития.

В настоящее время получение металлического лития осуществляют электролизом расплава смеси хлоридов лития и калия. Выделяющийся на аноде хлор отдувают воздухом и улавливают водным раствором гидроксида лития. При этом протекают процессы, описываемые уравнениями:

$$Cl_2+2LiOH \rightarrow LiCl+LiOCl+H_2O \qquad (1)$$

$$2LiOCl \rightarrow 2LiCl+O_2 \qquad (2)$$

$$3LiOCl \rightarrow LiClO_3+2LiCl. \qquad (3)$$

Образующийся в результате абсорбции хлора раствор подают на сушку в печь кипящего слоя с получением безводного LiCl, который возвращают на электролиз [1–3].

В связи с отсутствием на отечественном рынке товарного $LiOH \cdot H_2O$ авторами предлагается заменить его на более дешевый и доступный Li_2CO_3, в виду того что последний, как и LiOH, может улавливать хлор. Процесс описывается совокупностью следующих химических реакций:

$$Li_2CO_3+H_2O \rightarrow LiOH+LiHCO_3 \qquad (4)$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2+LiOH \rightarrow \tfrac{1}{2}LiCl+\tfrac{1}{2}LiOCl+\tfrac{1}{2}H_2O \qquad (5)$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2+LiHCO_3 \rightarrow \tfrac{1}{2}LiCl+\tfrac{1}{2}LiOCl+\tfrac{1}{2}H_2O+CO_2\uparrow, \qquad (6)$$

которые в конечном итоге могут быть представлены суммарной реакцией:

$$Cl_2+Li_2CO_3 \rightarrow LiCl+LiOCl+CO_2\uparrow. \qquad (7)$$

Однако и в том, и в другом случае наряду с LiCl неизбежно образование оксихлоридов лития*) (LiOCl и $LiClO_3$), содержание которых может составлять в отработанном абсорбенте, соответственно, 4 и 16 г/л на фоне 160 г/л LiCl, что недопустимо по причине особых требований, предъявляемых к раствору LiCl в рамках сложившейся технологии получения высокочистого безводного LiCl.

Способы разрушения оксихлоридов и борьба с их образованием в литературе освещены достаточно подробно. В обзорной статье [3] приведена классификация методов разложения гипохлоритов, включающих самопроизвольный распад, кислотное и каталитическое разложение. Хлораты, неизбежно образующиеся в растворах гипохлоритов (реакция 3), являются более устойчивыми соединениями, но могут быть разрушены действием сильных кислот, восстановителей или катализаторов.

В настоящее время на предприятии для разложения оксихлоридов лития используют как солянокислую обработку литийсодержащих хлоридных растворов, так и каталитический процесс на основе применения железоникелевого катализатора. Однако этим приёмам присущи серьёзные недостатки. В случае применения железоникелевого катализатора в его дисперсной фазе постепенно накапливаются примеси в виде гидроксидов алюминия, кальция, магния и кремния, что требует его периодической замены. При его замене, во-первых, неизбежны потери лития, во-вторых, процесс характеризуется повышенной трудоёмкостью ввиду необходимости отделения катализатора от раствора методом фильтрации. Применение солянокислой обработки реализуется достаточно просто, но приводит к образованию нежелательного избытка LiCl вследствие ввода в систему дополнительного иона хлора в виде товарной соляной кислоты, что в конечном итоге нарушает баланс хлора на данном производстве.

По мнению авторов наиболее перспективным направлением для разложения оксихлоридов является использование восстановителей.

Интерес представляют восстановители, содержащие амидные и аминные группы, например, гидразин, гидроксиламин и его производные, карбамид и другие, при взаимодействии которых с хлором и оксихлоридами образуются только летучие продукты, легко удаляемые из целевого раствора. Поскольку растворимость Li_2CO_3 почти на порядок ниже растворимости $LiOH \cdot H_2O$, для обеспечения высокой степени улавливания хлора и достижения одновременно в поглотительном растворе предельно высокой концентрации LiCl в качестве абсорбента целесообразно использовать пульпу карбоната лития в присутствии карбамида.

Нами детально изучен процесс хлорирования пульпы Li_2CO_3 в присутствии карбамида [4]. Конечными продуктами при указанном взаимодействии являются, кроме раствора LiCl, газообразные N_2, CO_2 и вода. Суммарную реакцию взаимодействия хлора с Li_2CO_3 в присутствии карбамида можно описать следующим уравнением:

$$3Li_2CO_{3(т)}+3Cl_{2(г)}+(NH_2)_2CO_{(р)} \rightarrow \rightarrow 6LiCl_{(р)}+N_{2(г)}+CO_{2(г)}+2H_2O_{(ж)} \qquad (8)$$

*) Суммарное содержание солей кислородных кислот хлора – гипохлорита и хлората лития

Однако в действительности взаимодействие описывается более сложными процессами, сопровождающимися образованием LiClO, $LiClO_3$ и хлораминов, являющихся промежуточными продуктами взаимодействия в водной системе.

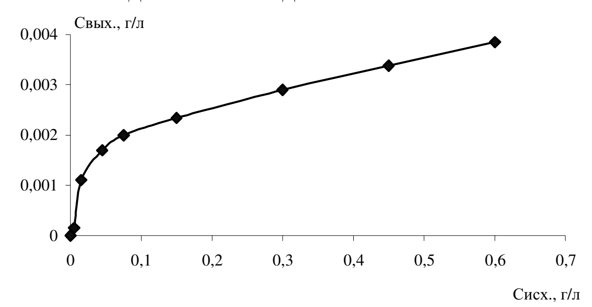


Рис. 1. *Зависимость концентрации хлора в отходящих газах после двухступенчатого хлорирования пульпы Li_2CO_3 от исходного содержания хлора в хлоровоздушной смеси (τ=0,5 ч)*

Полученные в [4] результаты показали, что минимальное суммарное содержание оксихлоридов (не более 2 г/л) в системе наблюдается при стехиометрическом введении карбамида или небольшом его избытке. При достижении степени перехода ~90 % карбоната лития в хлорид начинается хлорирование воды в присутствии избытка карбамида. Одним из продуктов указанного взаимодействия является HCl, поэтому следует избегать избытка карбамида в процессе хлорирования пульпы карбоната, не допуская "перехлорирования" реакционной смеси, когда происходит подкисление раствора и pH снижается до 6...7 и ниже. Этого можно избежать, проводя процесс хлорирования в две ступени в режиме циркуляционно-противоточного движения абсорбента, который позволяет получать растворы хлорида лития с концентрацией LiCl до 170...200 г/л и достижением суммарного содержания оксихлоридов ~2 г/л, а проскок хлора свести до необходимого минимума, обеспечивающего значение, не превышающее величину установленной нормы ПДВ.

На рис. 1 показано, что при прочих равных условиях (температура, Т:Ж, время контакта фаз) полнота улавливания хлора зависит от его исходного содержания в хлоровоздушной смеси. Это позволяет предполагать, что лимитирующим фактором при улавливании хлора является не химическая активность поглотителя, а условия контакта фаз.

Таблица. *Динамика улавливания хлора пульпой карбоната лития в присутствии карбамида в различных гидродинамических условиях хемосорбции*

Время, мин	Концентрация хлора на выходе* из системы, мг/м³	
	Режим барботажа	Режим, близкий к пенному
15	200	6
45	200	8
90	200	10
125	500	21

** Концентрация хлора на входе 20 г/м³*

Сравнение динамики двухступенчатой абсорбции хлора в режиме барботажа и в режиме, приближённом к пенному (таблица), позволило сделать вывод, что хемосорбция хлора протекает во внешнедиффузионной области и лимитируется подводом хлора к поверхности контакта фаз. Поэтому процесс улавливания хлора целесообразно проводить в условиях обеспечения высокой скорости обновления поверхности контакта фаз, например, в циклонно-пенных аппаратах.

С точки зрения обеспечения требуемой глубины улавливания хлора при достижении предельно высокой концентрации LiCl в отработанном абсорбенте с остаточным суммарным содержанием оксихлоридов, не превышающим 2 г/л, оптимальными параметрами процесса абсорбции Cl_2 являются следующие: температура 60 °С, соотношение Т:Ж в исходной пульпе – 1:5, содержание карбамида в пульпе – стехиометрическое по отношению к абсорбированному хлору. Единственным недостатком данного процесса является высокий расход карбамида.

Таким образом, дальнейшие исследования были направлены на поиск путей снижения расхода карбамида при сохранении всех достигнутых технологических показателей. Наиболее рациональным путём решения поставленной задачи является использование карбамида не для разложения гипохлорит-ионов на стадии карбонатно-щелочной абсорбции хлора, а для получения из анодного хлора раствора соляной кислоты в количестве, необходимом для разложения остаточного содержания оксихлоридов в хлоридном литийсодержащем растворе, полученном в результате карбонатно-щелочной абсорбции хлора.

В этой связи изучен процесс улавливания хлора водным раствором карбамида. Установлено, что степень поглощения хлора существенно зависит от концентрации карбамида, температуры, условий контактирования фаз. Процесс взаимодействия хлора с карбамидом многостадиен, протекает по сложному механизму, в качестве промежуточных продуктов могут образоваться хлорамины. Однако, в силу малой устойчивости хлораминов, в качестве конечного продукта данного воздействия можно получить 3,5н раствор соляной кислоты с небольшим остаточным содержанием хлорамина (не более 0,2н). В процессе выдержки раствора в течение часа хлорамины претерпевают распад на N_2 и Cl_2, причём последний нацело переходит в HCl. Отсюда процесс взаимодействия в данной системе можно описать следующей суммарной реакцией:

$$3Cl_2+H_2O+(NH_2)_2CO \rightarrow 6HCl+N_2\uparrow+CO_2\uparrow \qquad (9)$$

Установлено также, что повышение температуры и отдувка газообразных продуктов взаимодействия потоком какого-либо газа-носителя существенно ускоряет процесс превращения хлораминов в соляную кислоту.

Исходя из выполненных исследований предложена химическая схема процесса утилизации анодного хлора, приведённая на рис. 2.

Разработанная на основе данной химической схемы технология [5] позволяет в три раза сократить расход карбамида. Как показано на рис. 3, кар-

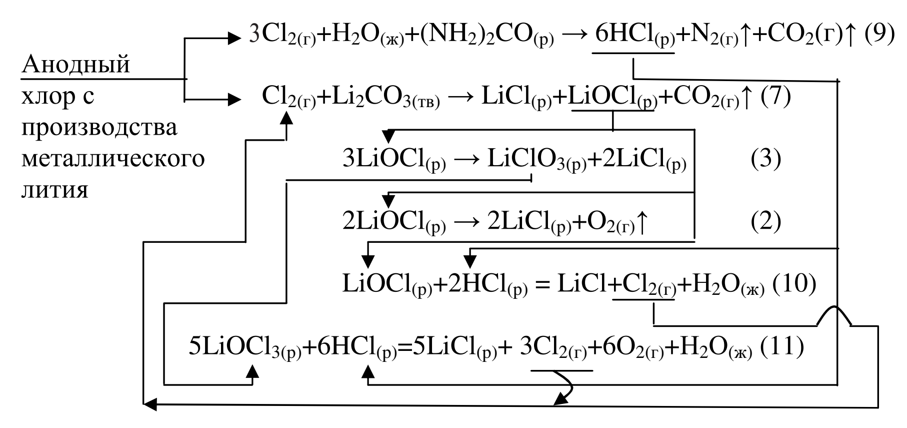


Рис. 2. *Химическая схема процесса утилизации анодного хлора карбонатом лития (г — газ, ж — жидкость, р — раствор). (9) — улавливание хлора растворм карбамида с получением HCl; (7) — улавливание хлора карбонатно-щелочной пульпой лития с получением LiCl; (2) — самопроизвольный распад гипохлорита; (3) — диспропорционирование гипохлорита; (10 и 11) — солянокислое разложение оксихлоридов лития*

Хлоровоздушная смесь (100 % анодного хлора)
Конденсат
$(NH_2)_2CO$
Конденсат
Приготовление раствора карбамида
Абсорбция хлора η = 10 % раствором карбамида
Насыщенный раствор карбамида
HCl ~3,5н
Хлорамины ~0,2н
Хлоровоздушная смесь (90 % анодного хлора)
Доразложение хлораминов
N_2, CO_2
Карбонатно-щелочная абсорбция (I ступень)
HCl~3,7н
Конденсат
Li_2CO_3
Раствор LiCl~180 г/л
$LiClO_3$~16 г/л
LiOCl~4 г/л
Хлоровоздушная смесь
Приготовление абсорбента
Кислотное разложение оксихлоридов
Cl_2
Пульпа
Подкисленный раствор LiCl
Карбонатно-щелочная абсорбция (II ступень)
$LiOH \cdot H_2O$ (Li_2CO_3)
Нейтрализация
Воздух с содержанием CO_2 ~5 % отн., Cl_2 <10 мг/м^3 в атмосферу
Раствор LiCl 200…210 г/л, остаточное содержание оксихлоридов не более 2 г/л

Рис. 3. *Технологическая схема утилизации анодного хлора (воспроизводство LiCl) пульпой карбоната лития с разложением остаточных оксихлоридов соляной кислотой, полученной абсорбцией необходимого количества анодного хлора раствором карбамида*

бонатно-щелочную абсорбцию хлора осуществляют в две ступени, а кислотное разложение проводят соляной кислотой, полученной в рамках предложенной технологии путём абсорбции хлора водным раствором карбамида. Это позволяет не только сократить расход карбамида, но и сделать схему замкнутой, избежать нарушения баланса хлора.

Заключение

Таким образом, разработанный технологический процесс воспроизводства хлорида лития путём абсорбции анодного хлора суспензией карбоната лития в присутствии карбамида позволяет заменить $LiOH \cdot H_2O$ на более дешевый и менее дефицитный Li_2CO_3. Кроме того, это позволяет упростить действующую технологию и снизить потери лития, исключив применение Fe-Ni катализаторов, обеспечить основные технологические показатели процесса без нарушения баланса хлора в производстве металлического лития при минимальном расходе реагентов.

Технология готова для проверки в промышленных условиях на действующем предприятии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плющев В.Е., Степин В.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 399 с.
2. Пат. 2114058 РФ. МПК[6] C01D. Способ получения хлорида лития / С.А. Мерзляков. Заявл. 11.01.96. Опубл. 27.06.98. Бюл. № 18.
3. Рабовский Б.Г. О распаде гипохлоритов // В кн.: Проблемы совершенствования технологии дезинфицирующих средств и некоторых хлоридов металлов. Сб. науч. тр. ГосНИИхлорпроекта. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – С. 53.
4. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Мамылова Е.В., Немков Н.М., Менжерес Л.Т. Хлорирование пульпы карбоната лития в присутствии карбамида. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 71–78.
5. Пат. 2186729 РФ. МПК[7] C01D 15/04. Способ получения хлорида лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Н.М. Немков, Е.В. Мамылова, Ю.В. Забелин, В.В. Мухин и др. Заявл. 30.05.2000. Опубл. 10.08.2002. Бюл. № 22.

УДК 621.039.342+661.1